



Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng vật liệu quang xúc tác từ tính Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ có hoạt tính trong vùng khả kiến, ứng dụng xử lý phẩm màu Rhodamin B

Synthesis and characterization of Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ magnetic visible light photocatalyst for removal of Rhodamine B dye

Nguyễn Thị Thùy Tiên¹, Trần Đăng Độ¹, Nguyễn Minh Việt², Hà Minh Ngọc², Đặng Nhật Minh², Vũ Đức Cường³, Nguyễn Minh Phương^{1*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

²Phòng thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh, Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, Đại học Quốc gia, Hà Nội

³Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: nguyenminhphuong@hus.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 20/4/2021

Keywords:

TiO₂, magnetic, photocatalyst, visible light, Rhodamine B

ABSTRACT

In this research, the magnetic visible light photocatalyst of Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ was synthesised using co-precipitation, sol-gel and hydrothermal method. The as-obtained material's properties were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectra (UV- Vis), magnetic curve (VSM) and photoluminescence (PL). The catalytic activity of the materials under visible light was investigated for degradation of Rhodamine B pigment in water. The obtained results indicated that at the catalyst dose of 0.5 g/L, Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ with TiO₂/SiO₂@Fe₃O₄ (SF) ratio of 2:1 performed the highest efficiency of 99.3 % after 180 minutes under irradiation. The enhanced photocatalytic performance of Rhodamine B under visible light could be ascribed to the reducing of band gap energy and decrease in the recombination rate of photogenerated electron/hole pairs. The catalytic activity after four times of recycling were 71,3 %. The material showed potential for further application in water treatment.

Giới thiệu chung

Phẩm màu dệt nhuộm là một tác nhân gây ô nhiễm nguồn nước, làm suy giảm lượng oxi hoà tan trong nước, gây tác động tới hệ sinh thái, đặc biệt là hệ sinh vật thủy sinh.

Trong số các phương pháp xử lý phẩm màu hữu cơ ô nhiễm, phương pháp quang xúc tác sử dụng vật liệu bán dẫn trên cơ sở TiO₂ đã được quan tâm nghiên cứu

do hiệu quả phân huỷ chất hữu cơ cao, có khả năng vô cơ hoá hoàn toàn các chất hữu cơ bền vững. Với năng lượng vùng cấm khá lớn (~3,2 eV) nên TiO₂ chỉ có thể hoạt động hiệu quả được trong vùng ánh sáng tia cực tím [1 - 3]. Nhiều nghiên cứu cho thấy khi biến tính TiO₂ với kim loại chuyển tiếp hoặc phi kim... năng lượng vùng cấm của TiO₂ đã được thu hẹp đáng kể, đồng thời hiệu quả phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm của TiO₂ ở vùng ánh sáng nhìn thấy được cải thiện rõ rệt [1 - 3]. Đặc biệt, khi biến tính TiO₂ bằng kim loại sắt đã

giúp giảm năng lượng vùng cấm và tăng khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến cũng như hoạt tính xúc tác của vật liệu TiO_2 , từ đó nâng cao khả năng ứng dụng trong thực tế [3]. Một nhược điểm nữa của vật liệu TiO_2 truyền thống là khi phân tán trong pha nước dễ tạo huyền phù, gây khó khăn khi thu hồi vật liệu, làm hạn chế khả năng ứng dụng trong thực tế xử lý ô nhiễm nước. Một số nghiên cứu đã chế tạo vật liệu TiO_2 phủ trên lõi sắt từ để tạo vật liệu từ tính, tăng khả năng tách loại vật liệu khỏi môi trường nước sau xử lý [4-7].

Trong nghiên cứu này, vật liệu quang xúc tác từ tính $\text{Fe-TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$ có hoạt tính trong vùng khả kiến sẽ được nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng xử lý phẩm màu Rhodamin B (RhB).

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98,5%, Trung Quốc), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%, Trung Quốc), dd NH_3 (28%, Việt Nam), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (99,7%, Việt Nam), HNO_3 (68%, Trung Quốc), Tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%, Acros Organics, Mỹ), Tetraisopropyl orthotitanate (TiOT 98%, Sigma Aldrich, Đức). Các hoá chất sử dụng đều đạt độ tinh khiết phân tích (PA).

Quy trình tổng hợp

Quy trình tổng hợp vật liệu Fe_3O_4

Vật liệu Fe_3O_4 được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Nhỏ từ từ 50 mL dung dịch hỗn hợp hai muối Fe^{3+} và Fe^{2+} (tỉ lệ 2:1 về số mol) vào hỗn hợp gồm 30 mL dung dịch NH_3 và 70 mL nước cất ở nhiệt độ 60°C . Dung dịch được khuấy mạnh trong 5 h. Sau đó, vật liệu thu được đem rửa sạch, sấy trong môi trường chân không trong 24 h ở 60°C , thu được vật liệu Fe_3O_4 .

Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ (SF)

Lấy 0,25 g Fe_3O_4 phân tán bằng cách rung siêu âm trong 40 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ở nhiệt độ phòng trong 15 phút. Sau đó, thêm 4,5 mL NH_3 và 0,8 mL Tetraethyl orthosilicate, khuấy mạnh ở 60°C trong 5 h. Rửa sạch, sấy khô ở 60°C trong 12 h, thu được vật liệu $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$.

Quy trình tổng hợp Fe-TiO_2

Vật liệu Fe-TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Nhỏ từ từ dung dịch A chứa 6 mL TiOT và 34 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vào dung dịch B chứa 17 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 0,4 mL HNO_3 68 %, 1,6 mL nước cất và 48,5 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Khuấy ở nhiệt độ phòng trong 2 h thu được sol Fe-TiO_2 trong suốt.

Quy trình tổng hợp $\text{Fe-TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$

Vật liệu $\text{Fe-TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Phân tán bằng cách rung siêu âm một lượng xác định $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ vào 10 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ trong 30 phút ở nhiệt độ thường. Sau đó, cho hỗn hợp trên vào phần sol Fe-TiO_2 khuấy ở nhiệt độ thường trong 12 h sao cho tỉ lệ TiO_2/SF là 1:1, 2:1 và 3:1. Giã hóa hỗn hợp trong 24 h, sau đó thủy nhiệt hỗn hợp ở 160°C trong 6 h. Sấy khô ở 100°C trong 6 h thu được vật liệu $\text{Fe-TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$ với các tỉ lệ khác nhau.

Quy trình tổng hợp $\text{Fe-TiO}_2@Fe_3O_4$

Vật liệu $\text{Fe-TiO}_2@Fe_3O_4$ được tổng hợp tương tự như trong qui trình tổng hợp $\text{Fe-TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$ ở trên. Một lượng xác định Fe_3O_4 được phân tán vào 10 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ trong 30 phút ở nhiệt độ thường, sau đó đổ vào phần sol Fe-TiO_2 sao cho tỉ lệ $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ là 1:1, sau đó các bước tiếp theo được thực hiện như đối với quá trình tổng hợp $\text{Fe-TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$.

Khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu

Lấy 200 mL dung dịch RhB nồng độ 40 mg/L cho vào cốc dung tích 500 mL. Cân 0,1 g vật liệu cho vào 200 mL dung dịch RhB ở trên, khuấy với tốc độ không đổi trong 30 phút trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó, vừa khuấy vừa chiếu sáng hỗn hợp bằng đèn LED công suất 20W trong 180 phút. Cứ sau 30 phút kể từ khi bắt đầu quá trình hấp phụ RhB trong bóng tối thì lấy 5 mL dung dịch RhB đem lọc, thu được dung dịch phân tích. Nồng độ của dung dịch RhB được xác định bằng phương pháp hấp phụ phân tử UV-Vis được thực hiện trên máy quang phổ 722 Visible spectrophotometer với bước sóng đặc trưng $\lambda = 553$ nm. Hiệu suất của quá trình quang phân hủy RhB được tính theo công thức:

$$H(\%) = (C_0 - C_t) \times 100 / C_0$$

Trong đó: C_0 là nồng độ RhB ban đầu.

C_t là nồng độ của RhB tại thời điểm t.

Các phương pháp vật lý nghiên cứu đặc trưng vật liệu xúc tác

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên thiết bị Rigaku-MiniFlex600. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu trong nghiên cứu này được thực hiện trên thiết bị HITACHI- TM4000Plus. Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu vật liệu được thực hiện trên thiết bị Hitachi- UH4150. Đường cong từ trễ được thực hiện trên thiết bị microSense EZ9 (Mỹ). Phổ quang phát quang (PL) của các mẫu vật liệu được đo trên máy HORIBA Jobin Yvon- Fluoromax-4.

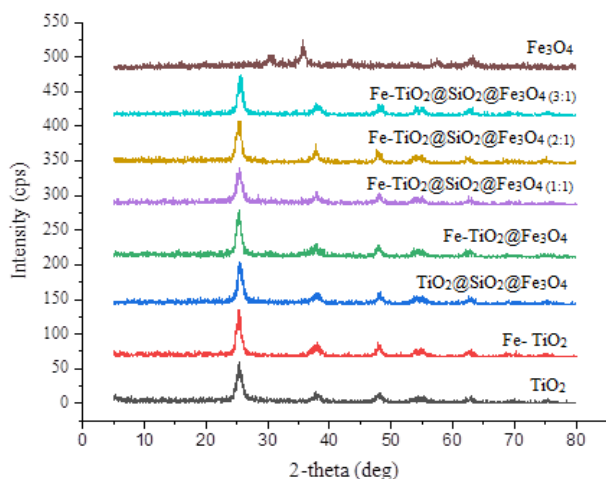
Kết quả và thảo luận

Giản đồ XRD

Các đặc trưng về thành phần, cấu trúc pha của các vật liệu được trình bày trong Hình 1.

Fe_3O_4 xuất hiện các pic tại các vị trí nhiễu xạ $2\theta = 30,3^\circ; 35,7^\circ; 57,6^\circ; 62,9^\circ$ tương ứng với các mặt phản xạ (hkl) của tinh thể (220), (311), (522), (440). Điều này chứng tỏ đã tổng hợp thành công vật liệu Fe_3O_4 .

Kết quả XRD của vật liệu TiO_2 cho thấy sự xuất hiện các pic đặc trưng cho pha anatase của TiO_2 tại các vị trí nhiễu xạ $2\theta = 25,3^\circ; 37,9^\circ; 48,0^\circ; 54,9^\circ; 62,7^\circ$ tương ứng với các mặt phản xạ (hkl) của tinh thể (101), (004), (200), (211), (204).



Hình 1: Giản đồ XRD các vật liệu TiO_2 , $Fe-TiO_2$, Fe_3O_4 , $TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$, $Fe-TiO_2@Fe_3O_4$, $Fe-TiO_2@SF$ (1:1, 2:1, 3:1)

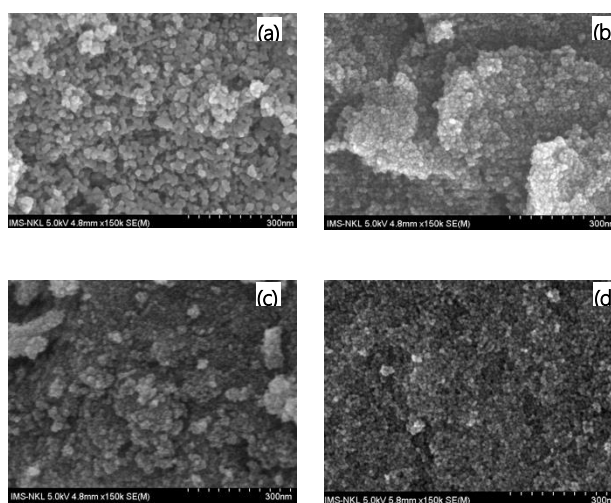
Các vật liệu $Fe-TiO_2$, $Fe-TiO_2@Fe_3O_4$, $TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$, $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ tương ứng với các tỉ lệ $TiO_2:SF = 1:1, 2:1, 3:1$ đều xuất hiện các pic tương ứng với các mặt phản xạ (hkl) của tinh thể TiO_2 (101), (004), (200), (211), (204). Kết quả chứng tỏ sự có

mặt của Fe , Fe_3O_4 và SiO_2 không làm biến đổi thành phần pha của vật liệu.

Đối với các vật liệu $Fe-TiO_2@Fe_3O_4$, $TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$, $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$, không quan sát thấy các pic của SiO_2 . Điều này có thể được lý giải là do SiO_2 tồn tại ở dạng vô định hình trên bề mặt lõi sắt từ Fe_3O_4 . Pic đặc trưng của Fe_3O_4 cũng rất yếu, không thể hiện trong giản đồ XRD, có thể do lõi Fe_3O_4 được bao phủ bởi lớp $Fe-TiO_2$ và SiO_2 bên ngoài.

Hình thái bề mặt vật liệu

Ảnh SEM của các mẫu vật liệu Fe_3O_4 , $Fe-TiO_2$, $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ (1:1) và (2:1) được thể hiện trên Hình 2.



Hình 2: Ảnh SEM của vật liệu (a) Fe_3O_4 , (b) $Fe-TiO_2$, (c) $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ (1:1), (d) $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ (2:1)

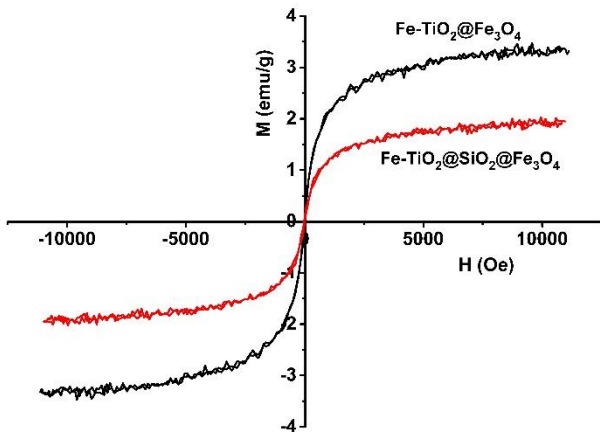
Kết quả cho thấy các hạt tinh thể Fe_3O_4 , $Fe-TiO_2$ có dạng hình cầu, có kích thước hạt khá đồng đều. Sự phân bố các hạt tinh thể trên bề mặt vật liệu $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ (2:1) đồng nhất hơn so với mẫu vật liệu $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ (1:1).

Đặc trưng từ tính của vật liệu

Kết quả đo đặc trưng từ tính của vật liệu cho thấy các vật liệu $Fe-TiO_2@Fe_3O_4$ và $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ được thể hiện ở Hình 3.

Kết quả trên cho thấy các vật liệu $Fe-TiO_2@Fe_3O_4$ và $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ đều có từ tính. Đồng thời, với vòng từ trễ rất hẹp, tổn hao từ trễ nhỏ. Độ từ bão hoà M_s của các vật liệu $Fe-TiO_2@Fe_3O_4$ và $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ tương ứng là 3,4 và 1,9 (emu/g). Trong khi đó, vật liệu $Fe-TiO_2$ không có hoạt tính từ. Theo nghiên cứu của M Mahato và cộng sự (2019), độ

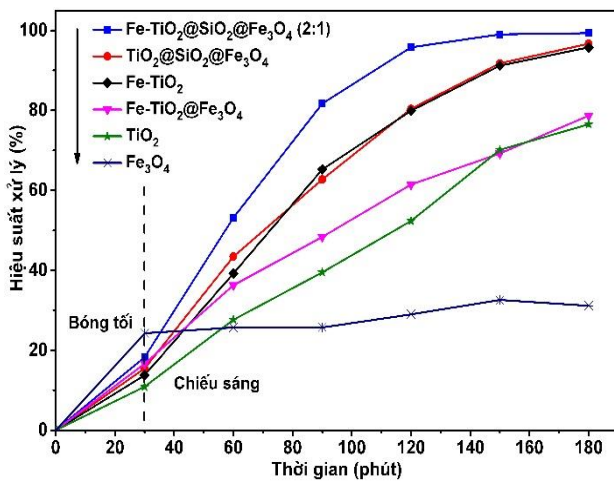
từ bão hoà M_s của vật liệu $N-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ là 3,72 (emu/g) [7].



Hình 3. Đồ thị đường cong từ trễ của $Fe-TiO_2@Fe_3O_4$ và $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ (2:1)

Hoạt tính xúc tác của vật liệu

Kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy phẩm màu RhB của các mẫu vật liệu khác nhau được biểu diễn ở Hình 4.



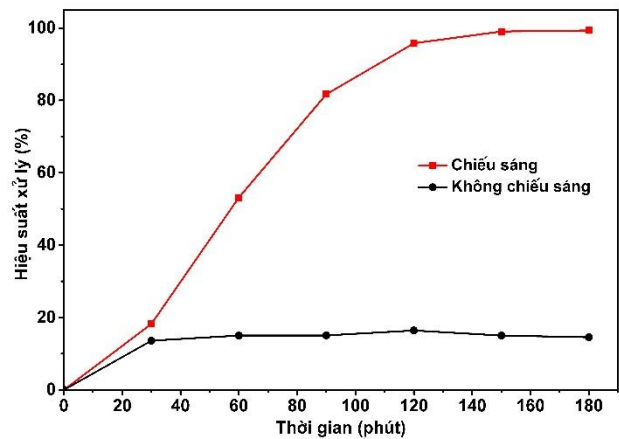
Hình 4: Hiệu suất xử lý RhB của các vật liệu

Kết quả cho thấy, lượng RhB được loại bỏ bởi vật liệu Fe_3O_4 chủ yếu là do quá trình hấp phụ.

Ngược lại, vật liệu $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ đã thể hiện hiệu quả xử lý RhB vượt trội so với các vật liệu khác ngay sau khi bắt đầu chiếu sáng. Thí nghiệm đối chứng khảo sát hoạt tính của vật liệu $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ ở điều kiện không chiếu sáng trong suốt 180 phút cho thấy hiệu quả xử lý chỉ đạt 16,4%, chủ yếu là do quá trình hấp phụ (Hình 5).

So với vật liệu TiO_2 , hoạt tính xúc tác của vật liệu $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ đã tăng lên rõ rệt (Hình 4). Hai yếu tố quyết định hoạt tính xúc tác tăng trong vùng khả

kiến là giảm năng lượng vùng cấm và giảm tốc độ tái kết hợp của cặp electron và lỗ trống quang sinh.

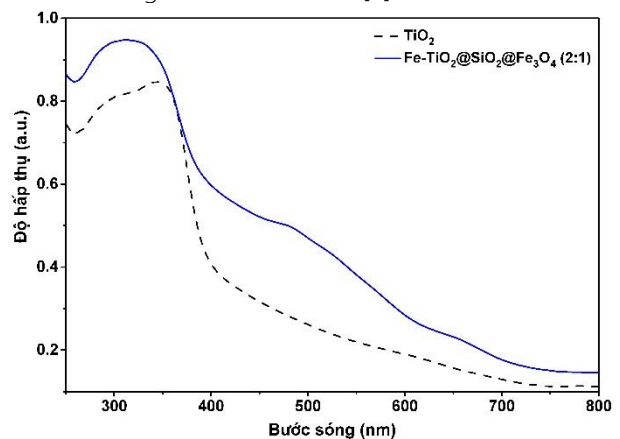


Hình 5. Hiệu suất xử lý RhB của vật liệu $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ (2:1) trong điều kiện chiếu sáng và không chiếu sáng

Kết quả phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis được chỉ ra trong Hình 6 cho thấy sự dịch chuyển bờ hấp thụ sang vùng khả kiến của vật liệu $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ so với TiO_2 . Đồng thời, theo tính toán, năng lượng vùng cấm của $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ giảm còn 2,54 eV so với TiO_2 (2.93 eV). Năng lượng vùng cấm theo phương trình Tauc:

$$\alpha h\nu = A.(h\nu - E_g)^{n/2}$$

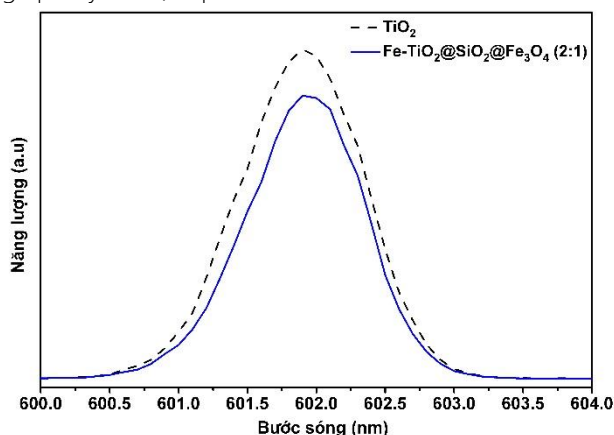
trong đó A là hằng số, α, h, ν , và E_g đại diện cho hệ số hấp thụ, hằng số Planck, tần số ánh sáng và năng lượng vùng cấm. Việc giảm năng lượng vùng cấm được giải thích là do sự thay thế đồng hình của Fe^{3+} cho Ti^{4+} trong cấu trúc của TiO_2 [8].



Hình 6: Phổ UV-Vis vật liệu TiO_2 và $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$

Bên cạnh đó, kết quả phổ phát quang PL cho thấy các vật liệu bắt đầu bị kích thích ở khoảng 600 nm, có cực đại phát xạ mạnh ở khoảng 602 nm. Vật liệu $Fe-TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ có cường độ phát xạ thấp hơn nhiều so với vật liệu TiO_2 (Hình 7). Kết quả chứng tỏ sự

tái tổ hợp electron và lỗ trống của vật liệu Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ đã được hạn chế, dẫn tới thời gian sống của electron và lỗ trống quang sinh tăng lên, giúp duy trì hiệu quả xúc tác.

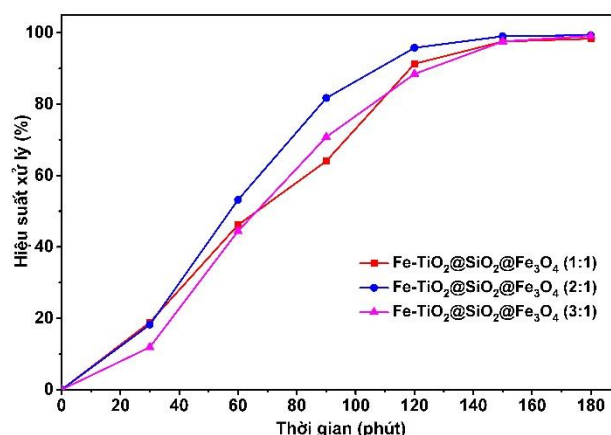


Hình 7: Phổ PL của vật liệu TiO₂ và Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄

Bên cạnh đó, vật liệu Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ cũng thể hiện hiệu quả xử lý RhB cao hơn đáng kể so với các vật liệu Fe-TiO₂@Fe₃O₄ và TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄. Sau khi chiếu sáng, hiệu quả xử lý RhB của vật liệu Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ đạt 99,3 % trong điều kiện ánh sáng khả kiến. Kết quả này đã thể hiện việc biến tính TiO₂ với Fe đã làm tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu trong vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả cũng cho thấy vai trò quan trọng của thành phần SiO₂ trong vật liệu. Khi không có mặt của SiO₂, hiệu quả xử lý RhB của vật liệu Fe-TiO₂@Fe₃O₄ sau 180 phút chiếu sáng chỉ đạt 78,6 %. Một số nghiên cứu cũng đã chỉ ra rằng hoạt tính quang hoá của vật liệu không bền do hiện tượng hòa tan quang hoá lõi từ làm mất hoạt tính của TiO₂. Do năng lượng vùng dẫn của Fe₃O₄ nằm thấp hơn so với năng lượng vùng dẫn của TiO₂, nên khi TiO₂ tiếp xúc trực tiếp với lõi từ Fe₃O₄ (không có lớp SiO₂ ngăn cách ở giữa) có sự chuyển dịch điện tích từ vùng dẫn của TiO₂ xuống vùng dẫn của Fe₃O₄, dẫn tới quá trình khử xảy ra đối với lõi từ, hoà tan lõi từ tạo thành các ion Fe, gây mất hoạt tính từ. Mặt khác, quá trình oxy hoá Fe²⁺ hoà tan từ lõi từ thành Fe³⁺ cũng là một quá trình cạnh tranh đối với phản ứng oxy hoá chất hữu cơ ô nhiễm của TiO₂. Hơn thế nữa, sự chuyển điện tích xuống vùng dẫn của Fe₃O₄ có thể làm tăng sự tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh, dẫn tới giảm hoạt tính xúc tác của vật liệu [6, 7]. Ngoài ra, việc phủ Fe-TiO₂ lên SiO₂@Fe₃O₄ có thể sẽ giúp tăng khả năng tách loại của vật liệu.

Ảnh hưởng của tỉ lệ TiO₂: SF tới hoạt tính xúc tác của vật liệu

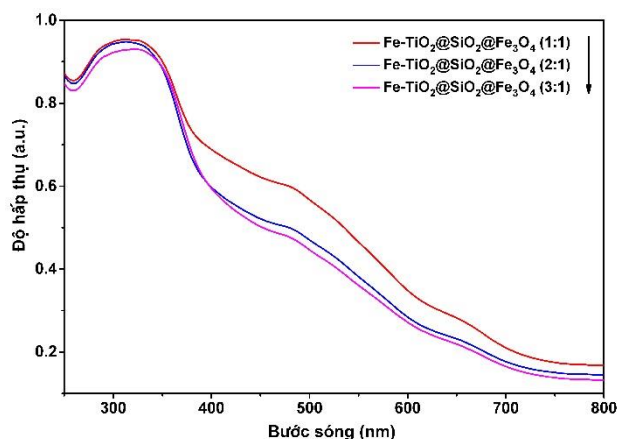
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ TiO₂:SF tới hoạt tính xúc tác của vật liệu được thể hiện trong Hình 8.



Hình 8: Hiệu suất xử lý RhB của các vật liệu Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ có tỉ lệ TiO₂:SF = 1:1, 2:1, 3:1

Kết quả cho thấy, vật liệu Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ tỉ lệ 2:1 thể hiện hoạt tính xúc tác tốt nhất. Sau 90 phút chiếu sáng, hiệu quả xử lý RhB đã đạt 81,7%, trong khi đó, các vật liệu tỉ lệ 1:1 và 1:3 có hiệu suất xử lý tương ứng là 64,0 và 70,8%. Sau 180 phút chiếu sáng, hiệu suất xử lý RhB của vật liệu Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ tỉ lệ 2:1 đạt 99,3%.

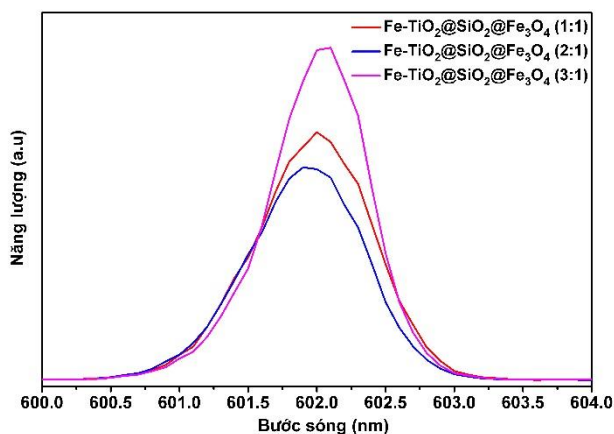
Kết quả phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis cho thấy vật liệu Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ với tỉ lệ TiO₂: SF 1:1 có cường độ hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến cao hơn so với các mẫu có tỉ lệ 2:1 và 3:1. Tuy nhiên, theo tính toán, năng lượng vùng cấm của cả 3 vật liệu này nằm trong khoảng 2,50 - 2,58 eV, nên đều thể hiện hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng khả kiến.



Hình 9: Phổ UV-Vis các vật liệu Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ với tỉ lệ TiO₂:SF = 1:1, 2:1, 3:1

Kết quả phổ quang phát quang PL ở Hình 10 cho thấy, vật liệu Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ (2:1) có cường độ phát xạ thấp nhất. Điều này chứng tỏ vật liệu tỉ lệ 2:1 có hiệu quả phân tách cặp electron và lỗ trống quang

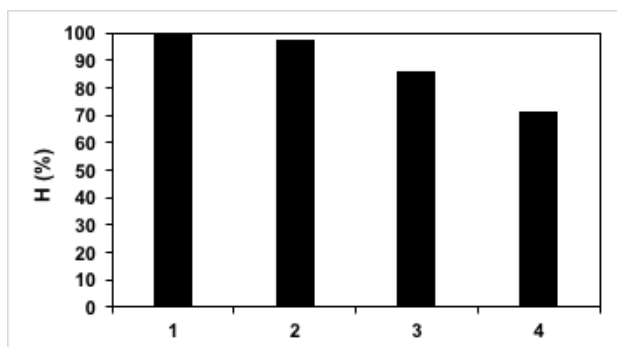
sinh tốt nhất, nhờ đó hoạt tính xúc tác cao hơn so với các vật liệu có tỉ lệ 1:1 và 3:1. Kết quả này cũng phù hợp với số liệu khảo sát hiệu quả xử lý RhB của vật liệu trình bày trong Hình 8.



Hình 10: Phổ PL các vật liệu Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ có tỉ lệ TiO₂: SF = 1:1, 2:1, 3:1

Khảo sát khả năng tái sinh của vật liệu

Vật liệu Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ (2:1) có hoạt tính xúc tác tốt nhất được chọn để khảo sát khả năng tái sinh. Vật liệu sau khi được khảo sát hoạt tính xử lý phẩm màu RhB 40 mg/L trong 180 phút được thu hồi lại bằng nam châm, tái sinh bằng cách rửa sạch và đem đi sấy khô. Vật liệu xúc tác sau khi thu hồi được sử dụng cho các lần chạy phản ứng tiếp theo. Kết quả khảo sát khả năng tái sinh của vật liệu được chỉ ra trong Hình 11.



Hình 11: Khảo sát khả năng tái sinh của vật liệu

Sau 2 lần tái sinh, hiệu quả xử lý phẩm màu RhB của vật liệu xúc tác vẫn thể hiện tốt (trên 97%). Tuy nhiên, tại lần tái sinh thứ 3 và thứ 4, hiệu suất xử lý giảm khoảng 10% so với các lần trước đó. Điều này có thể là do lớp SiO₂ chưa đủ lớn để bọc lõi từ Fe₃O₄, việc TiO₂ tiếp xúc trực tiếp với lõi từ có thể dẫn tới quá trình quá trình oxi hoá Fe²⁺ hoà tan từ lõi từ thành Fe³⁺, đây là quá trình cạnh tranh đối với phản ứng oxi hoá chất

hữu cơ ô nhiễm của TiO₂. Nghiên cứu sâu hơn về vai trò và tỉ lệ của SiO₂ cần tiếp tục thực hiện trong các nghiên cứu tiếp theo để nâng cao độ bền trong quá trình tái sinh vật liệu.

Kết luận

Vật liệu quang xúc tác từ tính Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel kết hợp với phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu có khả năng xử lý RhB vượt trội ngay khi bắt đầu chiếu sáng trong điều kiện khả kiến. Tỉ lệ TiO₂: SF = 2:1 là tỉ lệ tối ưu cho quá trình tổng hợp vật liệu. Hiệu quả xử lý RhB của vật liệu Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ tỉ lệ 2:1 đạt 99,3% sau 180 phút chiếu sáng. Kết quả thu được từ phổ UV-Vis và phổ phát quang PL đã chứng minh rằng hoạt tính xúc tác của vật liệu Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ được nâng cao là do cả 2 yếu tố: sự giảm năng lượng vùng cấm và sự suy giảm tốc độ tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống quang sinh. Vật liệu thu được có từ tính, khả năng xử lý RhB đạt trên 70% sau 4 lần tái sinh. Điều này đã cho thấy được tiềm năng ứng dụng dưới ánh sáng tự nhiên của vật liệu xúc tác quang Fe-TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ trong thực tế.

Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Văn Nội, Vật liệu xúc tác quang vùng khả kiến ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 2017, p.112-132.
2. Yang X., Cao C., Erickson L. and Klabunde K., et. al., Appl. Catal. B. 91 (2009) 657-662. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.006>
3. Wang X., Tang Y., Lei M. Y., Lim T. T., Appl. Catal. A Gen. 409-410 (2011) 257-266. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.011>
4. Fan, Y.; Ma, C.; Li, W.; Yin, Y., Mater. Sci. Semicond. Process 15 (2012) 582-585. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.04.013>
5. Gad-Allah, T.A.; Fujimura, K.; Kato, S.; Satokawa, S.; Kojima, T., J. Hazard. Mater. 154 (2008) 572-577. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.068>
6. Congzhi Fu, Xijun Liu, Yuwei Wang, Li Li and Zihao Zhang, RSC Advanced 9 (2019) 20256-20265. <https://doi.org/10.1039/C9RA04002A>
7. M. Mahato, S. Mukherjee and T. Mishra, Mater. Res. Express 6 (2019) 1591-2053. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab432b>
8. Wang X., Tang Y., Lei M. Y., Lim T. T., Appl. Catal. A Gen. 409-410 (2011) 257-266. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.011>